

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-182433  
 (43)Date of publication of application : 26.06.2002

(51)Int.Cl. G03G 9/09  
 C09B 29/20  
 G03G 9/087  
 G03G 9/097  
 G03G 9/08

(21)Application number : 2000-379664	(71)Applicant : CANON INC
(22)Date of filing : 14.12.2000	(72)Inventor : KANBAYASHI MAKOTO KONDO KATSUMI IIDA HAGUMU KASHIWA TAKAAKI

## (54) MAGENTA TONER

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a magenta toner stably giving high image quality even when used in a low humidity environment and in a high humidity environment, not causing image defects with age and excellent in color reproducibility.

**SOLUTION:** In the magenta toner containing at least a bonding resin, a colorant and an organometallic compound, the bonding resin is a polyester resin-base thermoplastic resin, the colorant is a specified magenta colorant such as C.I.Pigment Red 238 and the organometallic compound is an aluminum compound of benzoic acid optionally having a substituent. The acid value of the toner is 2-50 mgKOH/g and the weight average diameter of the toner is 4-10  $\mu$ m.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]  
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
 [Date of final disposal for application]  
 [Patent number]  
 [Date of registration]  
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-182433

(P2002-182433A)

(43) 公開日 平成14年6月26日 (2002. 6. 26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
G 0 3 G 9/09		C 0 9 B 29/20	B 2 H 0 0 5
C 0 9 B 29/20		G 0 3 G 9/08	3 7 4
G 0 3 G 9/087			3 6 1
9/097			3 3 1
9/08	3 7 4		3 4 4
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 26 頁)			
(21) 出願番号	特願2000-379664(P2000-379664)	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成12年12月14日 (2000. 12. 14)	(72) 発明者	神林 誠 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(72) 発明者	近藤 勝己 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(74) 代理人	100096828 弁理士 渡辺 敬介 (外1名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 マゼンタトナー

(57) 【要約】

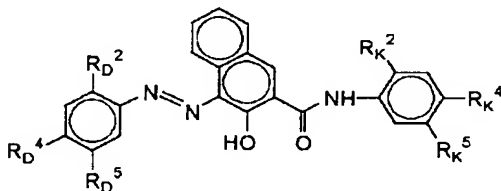
【課題】 低湿環境下で使用しても、高湿環境下で使用しても高い画像品質が安定して得られ、経時において画像欠陥を生じない、色再現性に優れたマゼンタトナーを提供することにある。

【解決手段】 少なくとも、結着樹脂、着色剤及び有機金属化合物を含有するマゼンタトナーにおいて、該結着樹脂が、ポリエステル系の樹脂を主成分とする熱可塑性の樹脂であり、該着色剤が、C. I. Pigment Red 238の如き特定のマゼンタ着色剤であり、該有機金属化合物が、無置換の、又は置換基を有するベンジル酸のアルミニウム化合物であり、該トナーの酸価が2乃至50mg KOH/gであり、該トナーの重量平均径が4〜10μmであることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、結着樹脂、着色剤及び有機金属化合物を含有するマゼンタトナーにおいて、該結着樹脂が、ポリエステル系の樹脂を主成分とする熱可塑性の樹脂であり、該着色剤が、下記式(1)で示される顔料であり、

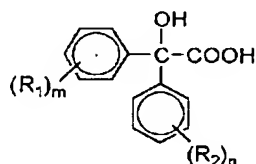
【化1】  
式(1)



(式中、 $R_D^2$ は、H又は $OCH_3$ であり、 $R_D^4$ は、H又は $CONH_2$ であり、 $R_D^5$ は、H、 $SO_2N(C_2H_5)_2$ 、 $CONHC_6H_5$ 、 $CONH_2$ 又は $CONHC_6H_4(p)-CONH_2$ のいずれかであり、 $R_K^2$ は、H、 $OCH_3$ 、 $CH_3$ 又は $OC_2H_5$ のいずれかであり、 $R_K^4$ は、H、 $OCH_3$ 又はClのいずれかであり、 $R_K^5$ は、H、 $OCH_3$ 、Cl又は $NO_2$ のいずれかである。)

該有機金属化合物が、下記式(2)で表される無置換の、又は置換基を有するベンジル酸のアルミニウム化合物であり、

【化2】  
式(2)



(式中、 $R_1$ と $R_2$ は同一であっても異なっても良く、各々、直鎖または分岐したアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、カルボキシ基及び水酸基からなるグループより選ばれる置換基を示し、m及びnは0乃至5の整数を示す。)

該トナーの酸価が2乃至50mg KOH/gであり、該トナーの重量平均径が4~10 $\mu$ mであることを特徴とするマゼンタトナー。

【請求項2】 該トナーの結着樹脂のテトラヒドロフラン(THF)可溶分が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定によるクロマトグラムにおいて、数平均分子量( $M_n$ )が1500~20000であり、重量平均分子量( $M_w$ )が6000~100000であることを特徴とする請求項1に記載のマゼンタトナー。

【請求項3】 該トナーが、外添剤として一次粒子径

0.001~0.2 $\mu$ mの疎水化処理された無機微粉体を含有していることを特徴とする請求項1又は2に記載のマゼンタトナー。

【請求項4】 該疎水化処理された無機微粉体が、シラン系の化合物で疎水化処理されていることを特徴とする請求項3に記載のマゼンタトナー。

【請求項5】 該疎水化処理された無機微粉体が、酸化チタン又は酸化アルミニウムであることを特徴とする請求項3又は4に記載のマゼンタトナー。

10 【請求項6】 該有機金属化合物が、結着樹脂100質量部当たり0.1~10質量部、トナー粒子に内添されていることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【請求項7】 該有機金属化合物が、アルミニウム原子1に対して、無置換の、又は置換基を有するベンジル酸の化合物を1分子有するアルミニウム化合物(錯体及び/又は錯塩)であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載のマゼンタトナー。

20 【請求項8】 該有機金属化合物が、アルミニウム原子1に対して、無置換の、又は置換基を有するベンジル酸の化合物を2分子有するアルミニウム化合物(錯体及び/又は錯塩)であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載のマゼンタトナー。

【請求項9】 該有機金属化合物が、アルミニウム原子1に対して、無置換の、又は置換基を有するベンジル酸の化合物を3分子有するアルミニウム化合物(錯体及び/又は錯塩)であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載のマゼンタトナー。

30 【請求項10】 該有機金属化合物が、アルミニウム原子1に対して、無置換の、又は置換基を有するベンジル酸の化合物を1乃至3分子有するアルミニウム化合物(錯体及び/又は錯塩)の混合物であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載のマゼンタトナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷の如き画像形成方法において静電荷像を現像するためのマゼンタトナー、又は、トナージェット方式の画像形成方法におけるトナー像を形成するためのマゼンタトナーに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 昨今のパーソナル・ユーザーを対象としたコンピューター機器の普及に伴い、映像による情報伝達機構として、フルカラーによる映像コミュニケーションが幅広く浸透しつつある。このような状況下で、出力機器の一つであるプリンターや複写機においても低級機市場を中心にフルカラー化が急速に進んでおり、一般ユーザーにおいてもカラー画像がより身近なものとなりつつある。

【0003】 この様なフルカラーによる出力機器として

は一般的に、電子写真方式、熱転写方式、インクリボン方式、インクジェット方式といった数多くの方式がある。一般に電子写真方式は、光導電性物質を用いた感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙の如き転写材にトナー画像を転写した後、加熱、加圧、加熱加圧或いは溶剤蒸気の如き定着手段により定着し、カラー画像を得るものである。

【0004】フルカラーの場合は、色材の3原色であるイエロー、マゼンタ、シアンの3色のトナー又はそれに黒色トナーを加えた4色のトナーを用いて色の再現を行うものである。例えば、原稿からの光をトナーの色と補色の関係にある色分解光透過フィルターを通して光導電層上にマゼンタ用の静電潜像を形成する（潜像形成工程）。次いでマゼンタトナーを用いて現像工程、及び転写工程を経てカラートナーは支持体に保持される。次いで、シアントナー、イエロートナー及びブラックトナーについても、前述の工程を順次複数回行い、レジストレーションを合わせつつ、同一支持体上にカラートナーは重ね合わされ、定着によって最終のフルカラー画像が得られる。

【0005】近年、複写機又はプリンターの高精細、高画質化の要求が市場では高まっており、当該技術分野では、カラートナーの粒径を細かくして高画質カラー化を達成しようという試みがなされている。トナーの粒径が細かくなると単位重量当りの表面積が増え、トナーの帯電量が大きくなる傾向にあり、画像濃度薄や耐久劣化が発生しやすくなる。加えて、トナーの帯電量が大きいために、トナー粒子同士の付着力が強く、流動性が低下し、トナー補給の安定性や補給トナーへのトリボ付与に問題が生じやすい。

【0006】さらに、カラートナーの場合は、磁性体やカーボンブラックの如き黒色の導電性物質を含まないので、帯電をリークする部分がなく一般に帯電量が大きくなる傾向にある。この傾向は、特に負帯電性能の高いポリエステル系バインダーを使用した時に、より顕著である。

【0007】特にカラートナーにおいては、下記(1)～(3)に示すような特性が強く望まれている。

【0008】(1) 定着したカラー画像は、光に対して乱反射して、色再現を防げることをないように、トナー粒子の形が判別出来ないほどのほぼ完全溶解に近い状態となることが重要である。

【0009】(2) カラートナーは、表層のカラートナー層の下にある異なった色調のカラートナー層の色調を妨げない透明性を有することが重要である。

【0010】(3) 各カラートナーは、バランスのとれた色相及び分光反射特性と十分な彩度を有していることが重要である。

【0011】このような観点から多くの結着樹脂に関す

る検討がなされており、上記の特性を満足するカラートナーが待望されている。今日当該技術分野においてはポリエステル系樹脂がカラートナー用結着樹脂として多く用いられているが、ポリエステル系樹脂を有するカラートナーは一般に温湿度の影響を受け易く、低湿下での帯電量過大、高温下での帯電量不足といった問題が起こりやすく、広範な環境においても安定した帯電量を有するカラートナーの開発が待望されている。

【0012】トナーに電荷を保有せしめるためには、トナーの成分である樹脂の摩擦帯電性を利用することも出来るが、この方法ではトナーの帯電が安定しないので、濃度の立ち上がりが遅く、カブリ易い。そこで、所望の摩擦帯電性をトナーに付与するために帯電制御剤を添加することが行われている。

【0013】今日、当該技術分野で知られている帯電制御剤としては、負摩擦帯電性帯電制御剤として、モノアゾ染料の金属錯塩、ヒドロキシカルボン酸、ジカルボン酸、芳香族ジオール等の金属錯塩、酸成分を含む樹脂等が知られている。正摩擦帯電性帯電制御剤として、ニグロシン染料、アジン染料、トリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩、4級アンモニウム塩を側鎖に有するポリマー等が知られている。

【0014】しかしながら、これらの帯電制御剤のほとんどは、有色でありカラートナーには使えないものが多い。そして、カラートナーに適用可能な、無色、白色あるいは淡色のものは、性能的に不十分なものがほとんどである。それらはハイライトの均一性が得られなかったり、耐久試験での画像濃度の変動が大きい等の欠点を有する。

【0015】この他、改善すべき点として、画像濃度とカブリのバランスが取りにくい、高温環境で、十分な画像濃度を得にくい、樹脂への分散性が悪い、保存安定性、定着性、耐オフセット性に悪影響を与えるという点が挙げられる。

【0016】従来、芳香族カルボン酸類の金属錯体、金属塩は特開昭53-127726号公報、特開昭57-111541号公報、特開昭57-124357号公報、特開昭57-104940号公報、特開昭61-69073号公報、特開昭61-73963号公報、特開昭61-267058号公報、特開昭62-105156号公報、特開昭62-145255号公報、特開昭62-163061号公報、特開昭63-208865号公報、特開平3-276166号公報、特開平4-84141号公報、特開平8-160668号公報に提案されている。しかしながら、これらの公報に提案されているのは、摩擦帯電付与という観点からはいずれも優れたものであるが、簡易な現像器構成で環境変動、経時、使用状況に関わらず、安定した現像性の得られるものは少ない。また、高速機において長期耐久時においても安定した現像性が得られるものも少ない。更に、他の原材料の

影響があり、他の原材料への制約が発生するものも多い。

【0017】ベンジル酸のホウ素化合物を含有するトナーとしては、従来、特開昭62-63941号公報、特開平2-221967号公報、特開平3-39973号公報及び特開平5-72812号公報等々で提案されているが、帯電性能のみならず、定着性や保存安定性をも満足するトナーとしては、まだまだ改善の余地があった。

【0018】さらには、特開平9-124659号公報では、芳香族オキシカルボン酸の金属化合物の提案がなされているが、長期の帯電安定性や環境安定性の点で満足のいくものではなかった。

【0019】さらには、特公平7-104620号公報には、ホウ素を含有する負帯電性の電荷交換制御剤の提案がなされているが、トナーの流動性や十分な画像濃度を得るための現像性の点で改善すべき点が多く、長期の耐久安定性という点においても満足のいくものではなかった。

【0020】近年、フルカラー画像においては、高画質化、高精細化への要求はますます高まりつつある。印刷を見なれた一般ユーザーにとっては、フルカラー複写画像はまだ満足できるレベルではなく、より印刷に近づいたレベル、より写真に近づいたレベルを望んでいる。すなわち、複写画像における広い画像面積でのベタ画像の均一性、ハーフトーン画像の均一性、高濃度から低濃度までの広いダイナミックレンジの実現が望まれ、高画像濃度出力を可能とするトナー、印刷並の色調のトナー、OHP透明性（光透過性）に優れたトナー及び耐光性に優れたトナーの開発が急務となってきた。

【0021】従ってトナーに用いられる着色剤としても、着色力が高く、色の鮮明性及び透明性に優れ、かつ耐光性にも優れ、加えて、樹脂中の分散性にも優れた着色剤が強く望まれているのが実状である。

【0022】一方でカラー複写機がコントローラーを介してコンピューターと接続され、高品位カラープリンターとして使われるケースが増加するにつれて、システム全体を色管理するカラーマネジメントシステムが提案されるようになってきた。その結果特定のユーザーにおいては、電子写真方式のカラー複写機で出力される出力画像がプロセスインキをベースとした印刷の出力画像と色味の点で一致することを強く望む様になり、プロセスインキと同様の色調を有するトナーというものも要求されるようになってきた。

【0023】これまでマゼンタトナー用顔料としてはいくつかが提案されているが、色の鮮明性と透明性に優れ、かつ耐光性にも優れるという点でキナクリドン系の顔料が広く用いられてきた。

【0024】特開昭49-27228、特開昭57-54954及び特開平1-142559号公報等は、2、

9-ジメチルキナクリドンを単独で含有したトナーを開示している。このトナーは、確かに耐光性には優れているものの、十分に鮮やかなマゼンタトナーとは言い難かった。

【0025】特開昭64-9466号公報は、キナクリドン系顔料とキサンテン系染料またはキサンテン系染料をレーキ化した顔料とを組み合わせ、トナーの鮮やかさを向上させようとしたことを開示している。このトナーは、まだ充分な鮮やかさが得られていなかったし、色が変化し、画像を長時間放置すると変色してしまうという問題点があった。

【0026】特開平1-154161号公報は、マゼンタトナーの透明性を向上させようとして、平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以下のキナクリドン系顔料を用いることを開示している。トナーの透明性は顔料と樹脂、そして樹脂への分散方法とその程度によって決まるものであって、必ずしも透明性の高いマゼンタトナーは得られていなかった。

【0027】一方、特開昭59-165069号公報には、カラートナーの透明性向上と色再現性向上を目的として、C. I. ピグメントレッド238なる顔料を含有するマゼンタトナーの記載があるが、帯電安定化が不充分であり、長期の耐久においては画像濃度安定性に欠けていた。

【0028】特許第2917366号公報には、ナフトール系有機顔料を使用したフルカラー電子写真用マゼンタトナーの記載がある。このトナーは、低温低湿から高温高湿に至る環境変化に対して帯電量変動が小さく、かつ、フルカラー用として優れた色再現性の向上を目的として設計されたものであるが、我々の検討においては、トナーを小径化した時には帯電の安定化が不充分であり、優れた色再現性と優れた帯電性の両立はいまだ達成できていなかった。

【0029】特開平9-127733号公報には、耐久性向上を目的とした非磁性一成分系のマゼンタトナーの記載があり、C. I. ピグメントレッド238を含有するトナーが開示されている。このトナーは、疎水性のシリカをトナー表面に外添したものであって、良好な帯電性とライフ性とを合わせ持つよう設計されたものであるが、充分な環境安定性は達成できていなかった。

【0030】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、低湿下で使用しても、高湿下で使用しても高い画像品質が安定して得られ、経時において画像欠陥を生じないマゼンタトナーを提供することにある。

【0031】本発明の目的は、カブリのない鮮明な画像特性を有し、且つ耐久安定性に優れたマゼンタトナーを提供することにある。

【0032】本発明の更なる目的は、流動性に優れ、且つ現像忠実性と転写性に優れたマゼンタトナーを提供す

ることにある。

【0033】本発明の更なる目的は、温湿度の如き環境変動に左右されにくく、つねに安定した摩擦帯電性を有するマゼンタトナーを提供することにある。

【0034】本発明の更なる目的は、クリーニング性が良好であり、感光体へのフィルミング、または汚染の少ないマゼンタトナーを提供することにある。

【0035】本発明の更なる目的は、定着性に優れ、OHP透明性にも優れたマゼンタトナーを提供することにある。

【0036】本発明の更なる目的は退色しにくく、耐光性に優れているマゼンタトナーを提供することにある。

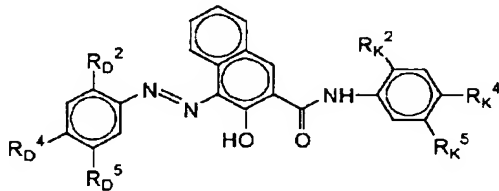
【0037】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも、結着樹脂、着色剤及び有機金属化合物を含有するマゼンタトナーにおいて、該結着樹脂が、ポリエステル系の樹脂を主成分とする熱可塑性の樹脂であり、該着色剤が、下記式(1)で示される顔料であり、

【0038】

【化3】

式(1)



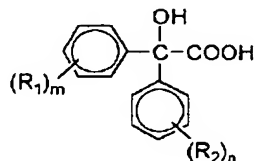
(式中、 $R_D^2$ は、H又は $OCH_3$ であり、 $R_D^4$ は、H又は $CONH_2$ であり、 $R_D^5$ は、H、 $SO_2N(C_2H_5)_2$ 、 $CONHC_6H_5$ 、 $CONH_2$ 又は $CONHC_6H_4(p)-CONH_2$ のいずれかであり、 $R_K^2$ は、H、 $OCH_3$ 、 $CH_3$ 又は $OC_2H_5$ のいずれかであり、 $R_K^4$ は、H、 $OCH_3$ 又はClのいずれかであり、 $R_K^5$ は、H、 $OCH_3$ 、Cl又は $NO_2$ のいずれかである。)

【0039】該有機金属化合物が、下記式(2)で表される無置換の、又は置換基を有するベンジル酸のアルミニウム化合物であり、

【0040】

【化4】

式(2)



(式中、 $R_1$ と $R_2$ は同一であっても異なっても良く、各々、直鎖または分岐したアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ

基、アミノ基、カルボキシ基及び水酸基からなるグループより選ばれる置換基を示し、 $m$ 及び $n$ は0乃至5の整数を示す。)

該トナーの酸価が2乃至50mg KOH/gであり、該トナーの重量平均径が4~10 $\mu$ mであることを特徴とするマゼンタトナーに関する。

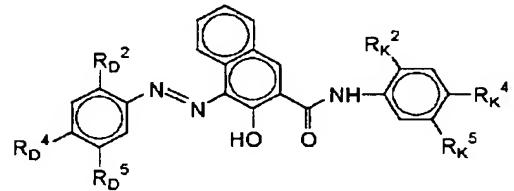
【0041】

【発明の実施の形態】本発明者らは、マゼンタトナーに適用できるマゼンタ着色剤について鋭意検討したところ、マゼンタ着色剤として下記式(1)

【0042】

【化5】

式(1)



(式中、 $R_D^2$ は、H又は $OCH_3$ であり、 $R_D^4$ は、H又は $CONH_2$ であり、 $R_D^5$ は、H、 $SO_2N(C_2H_5)_2$ 、 $CONHC_6H_5$ 、 $CONH_2$ 又は $CONHC_6H_4(p)-CONH_2$ のいずれかであり、 $R_K^2$ は、H、 $OCH_3$ 、 $CH_3$ 又は $OC_2H_5$ のいずれかであり、 $R_K^4$ は、H、 $OCH_3$ 又はClのいずれかであり、 $R_K^5$ は、H、 $OCH_3$ 、Cl又は $NO_2$ のいずれかで置換されている。)で示される化合物(以下、化合物(1)と称す。)を用いることにより、目的とする良好な色相のマゼンタトナーが得られ、しかも上記の化合物(1)がカラートナーの帯電安定化に顕著な効果があり、特に結着樹脂としてポリエステル系の樹脂を用いた場合に、その効果が非常に顕著であることを見出したものである。

【0043】本発明で使用する化合物(1)は、耐光性に優れた有彩色顔料であり、結着樹脂への分散性が良好であり、鮮やかな色相のマゼンタトナーを調製し得る。

【0044】当該技術分野で知られている2,9-ジメチルキナクリドンは、鮮やかなマゼンタ色を示し、これをトナー用着色剤として用いたとき、着色力の高い鮮明な画像が得られる。ただ、プロセスインキのマゼンタの色相と比較したとき、青味が強いという特徴を有している。

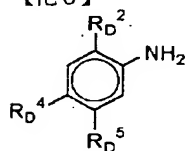
【0045】一方、プロセスインキ用マゼンタ顔料として、これまでカーミン系の顔料が広く用いられており、これをトナーに応用した例もいくつか報告されている。ただ、カーミン系の顔料は、高濃度部において赤味が強すぎるという弊害を有しており、加えて、キナクリドン系の顔料と比較すると耐光性に乏しく、その差は歴然である。

【0046】本発明者らは、耐光性に優れ、明度、彩度が高く、色再現性の広いマゼンタトナーであって、プロセスインキの色相と合ったマゼンタトナーについて鋭意検討したところ、化合物(1)を用いて特定の樹脂に分散せしめたときに、上述の目的が達成できることを見出した。さらに、後述するベンジル酸系のアルミニウム化合物と併用したときに、優れた帯電性と定着性までもが同時に達成されることを見出したものである。

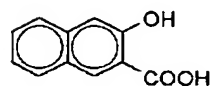
【0047】本発明で用いられる化合物(1)は、従来公知の合成方法によって得られるものであって、特に何らその合成方法及び精製方法を限定するものではない。

【0048】

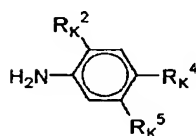
【化6】



式(A)



式(B)



式(C)

【0049】一般には、上記式(A)、(B)、(C)の化合物を出発原料として通常のカップリング反応によって得られる。本発明においては、合成終了後のろ過工程前のペースト颜料をブラッシング処理して用いてもよいし、通常に粉末状に仕上げたものを樹脂に混練分散せしめて使用しても良い。

【0050】本発明の化合物(1)をマゼンタ着色剤として含有しているマゼンタトナーは、キナクリドン系の颜料と比較して赤味にシフトした色相を示し、フルカラー画像形成用マゼンタトナーとして好ましい分光特性を有する。さらに化合物(1)を有するマゼンタトナーは、明度及び彩度も高い。フルカラー画像において人肌の色の再現性が重要であるが、化合物(1)を含有するマゼンタトナーを使用すると、人肌の色も良好に再現することが可能である。

【0051】さらにオーバーヘッドプロジェクター(OHP)でOHTシートに形成されているカラー画像を投影しても透明性は優れている。特に本発明のマゼンタトナーは、無色のベンジル酸系のアルミニウム化合物を含有するため、その透明性の良さは従来公知のマゼンタトナーのそれをはるかに上回る。

【0052】本発明のトナーにおいては、化合物(1)

が、結着樹脂100質量部に対して、2~15質量部含有されていることが望ましい。2質量部より少ないときは、トナーの着色力が低下してしまい、これではいくら顔料の分散性を向上しても高画像濃度の高品位画像が得られ難い。一方、15質量部より多いときは、トナーの透明性が低下してしまい、トランスペアレンシーフィルム(トラペン)透明性が低下してしまう。加えて、人間の肌色に代表される様な、中間色の再現性も低下してしまう。更にはトナーの帯電性も不安定になり低温低湿環境下でのカブリ、高温高湿環境下でのトナー飛散といった問題も引き起こす。

【0053】よって本発明においては結着樹脂100質量部に対して2~15質量部、好ましくは2.5~12質量部、より好ましくは3~10質量部、含有していることが望ましい。

【0054】次に、本発明のもう一つの特徴であるベンジル酸系化合物のアルミニウム化合物に関して説明する。

【0055】本発明者らは、無置換の、又は置換基を有するベンジル酸とアルミニウムとの反応生成物を用いることにより、帯電の立ち上がり性を高め、高温高湿環境下でも高い帯電性を獲得し、高温高湿環境下での放置でも高い帯電性を維持し、加えて低温低湿環境下においても帯電過剰となることのないトナーが得られることを見出した。特に、結着樹脂として特定の酸価を有するポリエステル系の樹脂を用い、化合物(1)で示される着色剤を含有してなるトナーの酸価が、ある範囲内でコントロールされているとき、その効果は大きく、優れた帯電性と定着性を同時に満足するトナーになり得ることを見出した。

【0056】また本発明で用いる無置換の、又は置換基を有するベンジル酸のアルミニウム化合物は、樹脂への分散性に優れ、その結果高い透明性が得られ、カラートナー用、特にフルカラー用トナーとして用いたとき、鮮明な色彩画像が得られることも見出した。

【0057】本発明に用いる無置換の、又は置換基を有するベンジル酸のアルミニウム化合物は、アルミニウム1原子に対して、無置換の又は、置換基を有するベンジル酸を1乃至3分子有するアルミニウム化合物であって、化合物が錯体であっても錯塩であっても何ら構わない。また本発明においては、アルミニウム1原子に対して、無置換の又は、置換基を有するベンジル酸を1乃至3分子有するアルミニウム化合物を有する混合物を用いても良い。

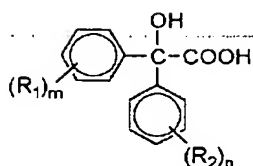
【0058】また、本発明のベンジル酸のアルミニウム化合物は、反応物に関与していない、無置換の、又は置換基を有するベンジル酸をベンジル酸のアルミニウム化合物基準で20質量%未満含有していてもよい。

【0059】無置換の、又は置換基を有するベンジル酸としては、式(2)で示される化合物が用いられ、

【0060】

【化7】

式(2)



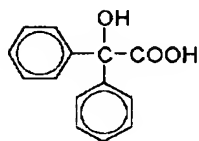
(式中、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は同一であっても異なっても良く、各々、直鎖または分岐したアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、カルボキシル基及び水酸基からなるグループより選ばれる置換基を示し、m及びnは0乃至5の整数を示す。)

中でも、無置換のベンジル酸(式(3))が、反応の安定性、帯電の絶対値、画像濃度安定性、忠実な色再現性等々の点で好ましい。

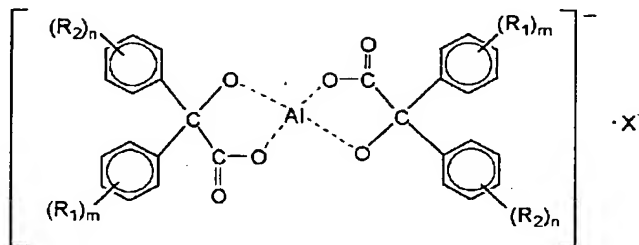
【0061】

【化8】

式(3)



【0062】以下に、本発明で用いられる置換基を有す式(6)



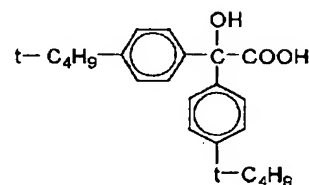
(式中、X<sup>+</sup>は1価のカチオン、例えば水素イオン、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン又はアルキルアンモニウムイオンを表

るベンジル酸の具体例を挙げるが、特に何らこれらに限定するものではない。

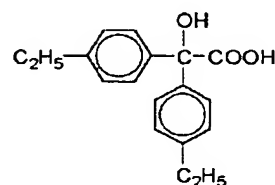
【0063】

【化9】

式(4)



式(5)



20 【0064】次に、本発明のトナーにおいて好ましく用いられるベンジル酸のアルミニウム化合物の構造式を挙げるが、本発明では、これらのベンジル酸のアルミニウム化合物に限定されるものではない。

【0065】

【化10】

わす。)

【0066】

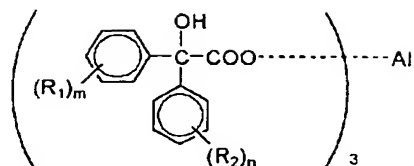
【化11】



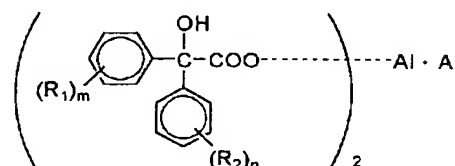
13

14

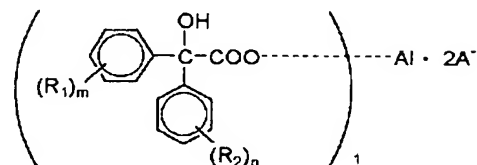
式(7)



式(8)

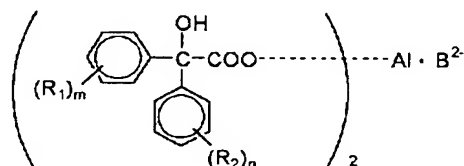


式(9)



(式中、A<sup>-</sup>は1価のアニオン、例えばハロゲンイオン、水酸イオン、カルボン酸イオン又は硝酸イオンを表わす。)

式(10)



(式中、Bは2価のアニオン、例えば炭酸イオン又は硫酸イオンを表わす。)

【0067】本発明のマゼンタトナーに好ましく用いられるベンジル酸のアルミニウム化合物は、例えば、上記の如き未置換又は置換基を有するベンジル酸と硫酸アルミニウム(Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)等のアルミニウム塩とを所望のモル比で混合し、アルカリ雰囲気下で加熱反応させ、得られた沈殿物を濾別採取し、更に水洗、乾燥することによって得ることができる。但し、本発明に係るベンジル酸のアルミニウム化合物の製法はこれに限定されるものではない。

【0068】本発明のベンジル酸のアルミニウム化合物をトナーに含有させる方法としては、トナー内部に添加する方法と外添する方法がある。内添する場合の好ましい添加量としては結着樹脂100質量部に対して0.1～10質量部、より好ましくは、0.5～8質量部の範囲で用いられる。また、外添する場合は、0.01～5質量部が好ましく、特にメカノケミカル的にトナー表面に固着させるのが好ましい。本発明のマゼンタトナーにおいては内添の方が好ましい。

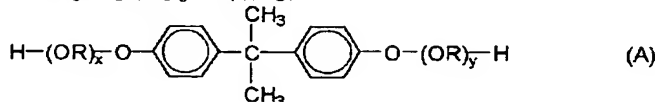
【0069】また本発明のベンジル酸のアルミニウム化合物は、従来の公知の電荷制御剤と組み合わせて使用することもできる。例えば、他の有機金属錯体、金属塩、キレート化合物で、モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、ヒドロキシカルボン酸金属錯体、ポリカルボン酸金属錯体、ポリオール金属錯体などがあげられる。そのほかには、カルボン酸の金属塩、カルボン酸無水物、エステル類などのカルボン酸誘導体や芳香族系化合物の縮合体などもあげられる。またビスフェノール類、カリックスアレーンなどのフェノール誘導体なども用いられる。

【0070】本発明において、結着樹脂としては、ポリエステル樹脂を主成分として用いることが好ましい。ポリエステル樹脂は、トナーの結着樹脂として用いた場合に、定着性に優れ、カラートナー用に適している。しかしながら、ポリエステル樹脂は、負帯電能が強く、帯電が過大になりやすい。さらに高温高湿環境下では、帯電量が低下しやすい等々の欠点があるが、上述した通り、

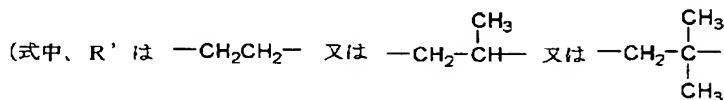
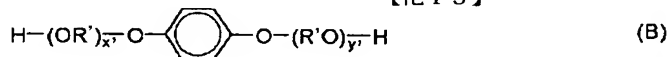
ベンジル酸のアルミニウム化合物を使用することにより、その弊害は改善され、優れたカラートナーが得られる。

【0071】さらに本発明においては、トナーがベンジル酸のアルミニウム化合物を含有しているとき、難分散性の着色剤の分散性向上にも寄与し、優れた透明性と鮮明な色彩画像が得られる。加えて、着色剤の分散性が向上することにより、トナーからの着色剤の脱離防止にも効果を発揮し、定着ローラーへの汚れ防止や、感光体へのトナーフィリング防止、さらには、キャリア表面へのスペント防止にも機能する。

【0072】ベンジル酸のアルミニウム化合物が難分散性の着色剤の分散性向上にも機能する理由としては、ポリエステル樹脂とベンジル酸のアルミニウム化合物との相互作用によって、一部架橋反応が進み、混練時の着色剤にかかるシェアーを増大させることによって、着色剤の分散性の向上を達成したものと考えられる。これによ



(式中、Rはエチレンまたはプロピレン基であり、x、yはそれぞれ0以上の整数であり、かつ、x+yの平均値は0~10である。)



であり、x'、y'は0以上の整数であり、かつ、x'+y'の平均値は0~10である。)が挙げられる。

【0077】2価の酸成分としては、例えばフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸などのベンゼンジカルボン酸類又はその無水物、低級アルキルエステル；こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸などのアルキルジカルボン酸類又はその無水物、低級アルキルエステル；n-ドデセニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸などのアルケニルコハク酸類もしくはアルキルコハク酸類、又はその無水物、低級アルキルエステル；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸類又はその無水物、低級アルキルエステル；等のジカルボン酸類及びその誘導体が挙げられる。

【0078】また、架橋成分としても働く3価以上のアルコール成分と3価以上の酸成分を併用することが好ましい。

【0079】3価以上の多価アルコール成分としては、例えばソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントロール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジ

って、低温側での迅速溶融性は維持した状態で高温側での耐オフセット性向上にも寄与できる。その結果、フルカラーに求められる定着性と発色性、そして帯電性のすべてにおいて同時に満足し得るマゼンタトナーになり得る。

【0073】本発明の結着樹脂として用いられるポリエステル樹脂の2価のアルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、水素化ビスフェノールA、また式(A)で表わされるビスフェノール及びその誘導体；

【0074】

【化12】

【0075】また、式(B)で示されるジオール類；

【0076】

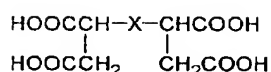
【化13】

ペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン等が挙げられる。

【0080】また、本発明における3価以上の多価カルボン酸成分としては、例えばトリメリット酸、ピロメリット酸、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、エンポール三量体酸、及びこれらの無水物、低級アルキルエステル；次式

【0081】

【化14】



(式中、Xは炭素数1以上の側鎖を1個以上有する炭素数1～30のアルキレン基又はアルケニレン基)で表わされるテトラカルボン酸等、及びこれらの無水物、低級アルキルエステル等の多価カルボン酸類及びその誘導体が挙げられる。

【0082】本発明に用いられるアルコール成分としては40～60mol%、好ましくは45～55mol%、酸成分としては60～40mol%、好ましくは55～45mol%であることが好ましい。

【0083】また3価以上の多価の成分は、全成分中の1～60mol%であることも好ましい。

【0084】該ポリエステル樹脂も通常一般に知られている縮重合によって得られる。

【0085】本発明において、結着樹脂の酸価は2.0乃至50.0mg KOH/gであることが好ましく、その際トナーは適切な酸価の値をとり易くなり、環境において優れた帯電安定性が得られる。本発明においてトナーの酸価は、2.0乃至50.0mg KOH/g、好ましくは3.0乃至40.0mg KOH/g、さらに好ましくは5.0乃至30.0mg KOH/gが好適である。本発明においてはトナーの酸価に及ぼす顔料や帯電制御剤の影響は少なく、樹脂の酸価とトナーの酸価はほぼ同じ物として特にこれを区別するものではない。

【0086】トナーの酸価が2.0mg KOH/gより小さい場合には、トナーはチャージアップ傾向を示し、低温低湿環境下で画像濃度薄を起こしやすい。さらに、ベンジル酸のアルミニウム化合物の樹脂への分散性が低下しトナー粒子間同士での帯電量に違いが生じやすくなり、長期の耐久で若干カブリが発生しやすくなる。

【0087】トナーの酸価が50.0mg KOH/gより大きい場合には、トナーの帯電の経時安定性が低下し、耐久とともに帯電量が低下しやすい。特に高温高湿環境下ではトナー飛散、カブリといった画像欠陥が生じやすくなる。

【0088】本発明において、マゼンタトナーの保存性と定着性さらには他のカラートナーとの混色性を考慮した場合、結着樹脂のガラス転移温度は50～70℃、好ましくは52～68℃であることが良い。

【0089】結着樹脂のガラス転移温度が50℃未満の場合には、定着性には優れるものの、耐オフセット性が低下し、定着ローラーへの汚染や定着ローラーへの巻き付きが発生し好ましくない。さらに定着後の画像表面のグロスが高くなりすぎてしまい画像品位が低下して好ましくない。

【0090】結着樹脂のガラス転移温度が70℃よりも高い場合には、定着性が悪化し、複写機本体の設定定着温度を上げざるを得ず、得られた画像は一般にグロスが

低く、フルカラートナー用としては混色性が低下する。

【0091】本発明に用いられる結着樹脂は、数平均分子量(Mn)が好ましくは1,500～20,000、より好ましくは2,000～15,000、重量平均分子量(Mw)が好ましくは6,000～100,000、より好ましくは8,000～80,000であり、Mw/Mnが好ましくは2～10であることが良い。上記条件を満足している結着樹脂は熱定着性が良好で、着色剤の分散性が向上し、カラートナーの帯電量の変動が少なくなり、画像品質の信頼性が向上する。

【0092】結着樹脂の数平均分子量(Mn)が1,500未満の場合又は重量平均分子量(Mw)が6,000未満の場合には、いずれも定着画像表面の平滑性は高く見た感じの鮮やかさはあるものの、耐久においてオフセットが発生しやすくなり、また、耐保存安定性が低下し、現像器内でのトナー融着及びキャリア表面にトナー成分が付着するトナースペントの発生といった新たな問題も懸念される。さらに、カラートナー粒子の製造時のトナー原料の溶融混練時にシェアがかかり難く、有彩色の着色剤の分散性が低下し易く、よってトナーの着色力の低下やトナーの帯電量の変動が生じ易い。

【0093】結着樹脂の数平均分子量(Mn)が20,000を超える場合又は重量平均分子量(Mw)が100,000を超える場合には、いずれも、耐オフセット性に優れるものの、定着設定温度を高くせざるを得ないし、また、仮に着色剤の分散の程度をコントロールできたとしても、画像部での表面平滑性が低下してしまい、色再現性が低下し易くなってしまふ。

【0094】結着樹脂のMw/Mnが2未満の場合には、一般に得られるポリエステル樹脂は、分子量自体が小さくなることから、前述の分子量が小さい場合と同様に耐久によるオフセット現象、耐保存安定性の低下、現像器内でのトナー融着及びキャリアのトナースペントが生じ易くなり、またトナーの帯電量のばらつきが生じ易い。

【0095】結着樹脂のMw/Mnが10を超える場合には、耐オフセット性に優れるものの、定着設定温度を高くせざるを得ないし、また、仮に着色剤の分散の程度をコントロールできたとしても、画像部での表面平滑性が低下してしまい、色再現性が低下し易くなってしまふ。

【0096】本発明においては、ポリエステル樹脂を単独で用いることが好ましいが、他の樹脂、たとえばエポキシ系の樹脂あるいはスチレン-アクリル系の樹脂、さらには物性の異なるポリエステル系の樹脂等と混合して用いてもよい。混合する樹脂に関しては特に何ら限定するものではない。

【0097】ただ、本発明においてはポリエステル樹脂をトナーを構成する全樹脂中に70質量%以上含有することが好ましく、より好ましくは80質量%以上含有す

ることが好ましい。70質量%未満であると、本発明の目的のひとつである帯電の安定化と顔料分散安定化の効果が最大限に得られない。

【0098】尚、本発明において結着樹脂は、ポリエステル樹脂を主成分として含有するものであるが、「主成分」とは、結着樹脂全体に対して、70質量%以上の含有量の場合を意味する。

【0099】本発明のマゼンタトナーにおいては、必要に応じて、滑剤としての脂肪酸金属塩（例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミ）、フッ素含有重合体粉末（例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド及びテトラフルオロエチレン-ビニリデンフルオライド共重合体の微粉末）、或いは、酸化スズ及び酸化亜鉛の如き導電性付与剤を添加しても良い。

【0100】更に、本発明において、マゼンタトナーは、離型剤を含有しても良い。例えば、脂肪族炭化水素系ワックス、脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物、エステルワックス、脂肪酸エステルを主成分とするワックス類、飽和直鎖脂肪酸類、不飽和脂肪酸類、飽和アルコール類、多価アルコール類、脂肪酸アミド類、飽和脂肪酸ビスアミド類、不飽和脂肪酸アミド類、芳香族系ビスアミド類が挙げられる。

【0101】マゼンタトナーにおける離型剤の含有量としては、結着樹脂100質量部に対し、好ましくは0.1~20質量部、より好ましくは0.5~10質量部が良い。

【0102】離型剤の含有量が20質量部を超える場合には、耐ブロッキング性及び耐高温オフセット性が低下しやすく、0.1質量部よりも少ない場合には、離型効果が少ない。

【0103】これらの離型剤は、通常、結着樹脂を溶剤に溶解し、樹脂溶液温度を上げ、攪拌しながら離型剤を添加混合する方法又は、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナー構成材料の混練時に離型剤を混合する方法により、結着樹脂に含有されるのが好ましい。

【0104】マゼンタトナーの製造にあたっては、熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機によってトナー構成材料を良く混練した後、機械的に粉碎し、粉碎粉を分級してトナーを得る方法；又は結着樹脂溶液中に着色剤の如き他のトナー構成材料を分散した後、噴霧乾燥することにより得る方法；が適用できる。

【0105】本発明において、マゼンタトナーの重量平均粒径( $D_4$ )は、4.0~10.0 $\mu\text{m}$ 、好ましくは5.0~9.0 $\mu\text{m}$ が良い。

【0106】マゼンタトナーの重量平均粒径( $D_4$ )が4.0 $\mu\text{m}$ 未満の場合には、帯電安定化が達成しづらくなり、耐久において、カブリやトナー飛散が発生しやすくなる。

【0107】マゼンタトナーの重量平均粒径( $D_4$ )が10.0 $\mu\text{m}$ を超える場合には、ハーフトーン部の再現

性が大きく低下し、得られた画像はガサついた画像になってしまう。

【0108】本発明のマゼンタトナーにおいては流動性向上剤を添加していることが好ましい。流動性向上剤としては、流動性が添加前後を比較すると増加しうるものであれば使用可能である。例えば、シリカ微粉体、アルミナ微粉体、酸化チタン微粉体、酸化ジルコニウム微粉体、酸化マグネシウム微粉体、酸化亜鉛の如き金属酸化物の微粉体；チッ化ホウ素微粉体、チッ化アルミニウム微粉体、チッ化炭素微粉体の如きチッ化物；さらにチタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウムが挙げられる。

【0109】本発明においては特に平均一次粒子径0.001~0.2 $\mu\text{m}$  (1~200nm)の疎水化処理された無機微粉体を用いるのが好ましい。

【0110】上記添加剤においては、トナーの流動性を高めるばかりでなく、トナーの帯電性を阻害しないことも重要な因子となる。

【0111】よって本発明のマゼンタトナーにおいては、添加剤が表面疎水化処理されていることが好ましく、流動性の付与と帯電の安定化を同時に満足し得ることが可能となる。

【0112】すなわち疎水化処理されていることにより、帯電量を左右する因子である水分の影響を除外し、高湿下及び低湿下での帯電量の格差を低減することで環境特性を向上させることが可能になる点と、製造工程の中で疎水化処理を入れることで一次粒子の凝集を防ぐことが可能となり、トナーに均一な帯電付与を行うことが可能になる。

【0113】本発明においては、特に平均一次粒子径が0.001~0.2 $\mu\text{m}$ の酸化チタン微粉体又はアルミナ微粉体が、流動性が良好で負荷電性カラートナーの帯電が均一となり、結果としてトナー飛散、カブリが生じにくくなるので好ましい。さらに、カラートナー粒子表面に埋め込まれにくくなりトナー劣化が生じにくく、多数枚耐久性が向上する。この傾向は、シャープメルト性のカラートナーにおいて、より顕著である。

【0114】シリカ微粒子がそれ自身強いネガ帯電性であるのに対して、酸化チタン微粉体又はアルミナ粉体は、ほぼ中性の帯電性であり、疎水化処理の程度によっては、目的とする帯電のレベルにコントロールできることに起因する。

【0115】本発明に用いられる疎水化処理剤としては、表面改質の目的、たとえば帯電特性のコントロール、さらには高湿下での帯電の安定化および反応性に応じて適宜選択すれば良い。例えばアルキルアルコキシシラン、シロキサン、シラン、シリコンオイル等のシラン系有機化合物であり、反応処理温度にて、それ自体が熱分解しないものが良い。

【0116】特に好ましいものとしては、カップリング

剤等の揮発性を有し、疎水性基及び反応性に富んだ結合基の双方を有している下記一般式で示されるアルキルアルコキシシランを用いるのが良い。

【0117】  $R_mSiY_n$

〔式中、Rはアルコキシ基を示し、mは1～3の整数を示し、Yはアルキル基、ビニル基、グリンドキシ基、メタクリル基の如き炭化水素基を示し、nは、1～3の整数を示す〕

【0118】例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、 $n$ -ヘキサデシルトリメトキシシラン、 $n$ -オクタデシルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

【0119】より好ましくは、式  $C_aH_{2a-1}-Si-(OC_bH_{2b-1})_3$  〔式中、aは4～12の整数を示し、bは1～3の整数を示す〕で示されるアルキルアルコキシシラン化合物が良い。

【0120】ここで一般式におけるaが4より小さいと、処理は容易となるが良好な疎水性が得られにくい。また、aが13より大きいと疎水性は十分になるが、微粉体同士の合が多くなり流動性付与能が低下してしまう傾向を示す。

【0121】また、bは3より大きいと反応性が低下して良好な疎水化が得られにくい。

【0122】したがって本発明において、aは好ましくは4～12、より好ましくは4～8であり、bは好ましくは1～3、より好ましくは1～2が良い。

【0123】その処理量は、酸化チタン微粉体もしくはアルミナ微粉体100質量部に対して1～50質量部、好ましくは3～45質量部とし、疎水化度を30～90%、好ましくは40～80%にすれば良い。

【0124】すなわち、疎水化度は30%より小さいと、高湿下での長期放置による帯電量低下が大きく、ハード側での帯電促進の機構が必要となり、装置の複雑化は避けられない。また、疎水化度が90%を超えると、酸化チタン微粉体もしくはアルミナ微粉体自身の帯電コントロールが難しくなり、結果として低温下でトナーがチャージアップしやすく好ましくない。

【0125】さらに本発明における酸化チタン微粉体もしくはアルミナ微粉体は、流動性付与の点から平均粒径は、好ましくは0.001～0.2 $\mu$ m、より好ましくは0.005～0.1 $\mu$ mが良い。

【0126】平均粒径が0.2 $\mu$ mより大きいと、流動性が低下し、トナーの帯電が不均一となりやすく、結果として、トナーの飛散、カブリ等が生じやすく、高画質

な画像を生成しにくくなる。また、平均粒径が0.001 $\mu$ mより小さいと、着色剤含有樹脂粒子表面に処理アルミナ微粉体が埋め込まれやすくなり、トナー劣化が早く生じやすく、耐久性が低下しやすい。この傾向はシャープメルト性のカラートナーに適用した場合、より顕著である。また、0.001 $\mu$ mより小さいと、どうしても無機微粉体そのものの活性が高く、粒子同士が凝集しやすくなり、目的とする高流動性が得られにくくなる。なお、本発明における処理酸化チタン微粉体もしくは処理アルミナ微粉体の粒径は、透過型電子顕微鏡により測定した。

【0127】本発明において、酸化チタン微粉体もしくはアルミナ微粉体の処理方法は、溶液中で微粉体を機械的に一次粒径となるように分散しながら、カップリング剤を加水分解させて処理する方法が効果的であるが、特に何ら限定するものではない。気相法にて処理しても特に何ら問題はない。

【0128】本発明に好適な処理酸化チタン微粉体もしくは処理アルミナ微粉体の含有量は、トナー粒子100質量部に対して0.2～5質量部、好ましくは0.3～3質量部、より好ましくは0.5～2.5質量部である。

【0129】0.2質量部より少ないと、トナーの流動性が低下しやすく、また逆に5質量部より多い時にはトナーから離脱しやすい。離脱した処理微粉体が、キャリア表面を汚染しやすくキャリア自身の帯電付与能を低下させたりして好ましくなく、また遊離した処理微粉体は現像時に感光体表面上に飛びやすく、クリーニング不良の原因にもなりやすい。さらにカラートナーとして用いる場合、処理微粉体が多く含有されていると、OHPの投影像にかげりが生じ、鮮明なものが得られなくなってしまう。

【0130】さらに本発明においては、処理酸化チタン微粉体もしくは処理アルミナ微粉体のBET比表面積が100m<sup>2</sup>/g以上、好ましくは130m<sup>2</sup>/g以上であることが好ましい。

【0131】BET比表面積が100m<sup>2</sup>/gより小さい場合、高流動性が得られにくい。また、処理前の未処理の段階では非常に高いBET比表面積値を示していたにもかかわらず、疎水化処理の工程で大きくBET比表面積値も低下させてしまい、結果的にBET比表面積が100m<sup>2</sup>/gより小さくなってしまったものは、無機微粉体が溶液中で均一に分散されずに凝集体になったまま処理剤と反応してしまったケースや、もしくは処理剤自体が自己縮合し、一部オイル状となって無機微粉体または無機微粉体の凝集体表面に付着してしまったケース等がこれに相当し、目的とする均一表面処理微粉体を得られにくい。

【0132】本発明のトナーは、一成分用として用いても良いし、二成分用として用いても良い。

【0133】本発明の二成分系現像剤に使用されるキャリアとしては、例えば表面酸化または未酸化の鉄、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム及び希土類の如き磁性金属、それらの磁性合金、それらの磁性酸化物及びそれらの磁性フェライトからなるグループから選択される磁性粒子が挙げられる。

【0134】さらには、樹脂中に磁性粉が分散されたバインダー型のキャリアも用いることができる。

【0135】キャリアは、上記の磁性粒子のキャリアコアの表面を被覆材で被覆した被覆キャリアを用いることが好ましい。この被覆キャリアにおいて、キャリアコアの表面を被覆材で被覆する方法としては、被覆材を溶剤中に溶解もしくは懸濁せしめて塗布しキャリアコアに付着せしめる方法、あるいは単に粉体状態で混合する方法が適用できる。

【0136】キャリアコアの被覆材としては、ポリテトラフルオロエチレン、モノクロロトリフルオロエチレン重合体、ポリフッ化ビニリデン、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド、ポリビニルブチラール、アミノアクリレート樹脂が挙げられる。これらは、単独或は複数で用いるのが適当である。

【0137】上記材料の処理量は、適宜決定すれば良いが、樹脂コートキャリアに対し、好ましくは0.1～30質量%（より好ましくは0.5～20質量%）が良い。

【0138】本発明に用いられるキャリアは、平均粒径が好ましくは10～100 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは20～70 $\mu\text{m}$ であることが良い。

【0139】キャリアの50%粒径が10 $\mu\text{m}$ 未満の場合には、二成分系現像剤のパッキングが強まり、トナーとキャリアとの混合性が低下し、トナーの帯電性が安定しにくくなり、さらにキャリアの感光体ドラム表面への付着が生じやすくなる。

【0140】キャリアの50%粒径が100 $\mu\text{m}$ を超える場合には、トナーとの接触機会が減ることから、低帯電量のトナーが混在し、カブリが発生しやすくなる。さらにトナー飛散が生じやすい傾向にあるため二成分系現像剤中のトナー濃度の設定を低めにする必要があり、高画像濃度の画像形成ができなくなることがある。

【0141】特に好ましいキャリアとしては、磁性フェライトコア粒子の如き磁性コア粒子の表面をシリコーン樹脂、フッ素系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂及びメタクリレート系樹脂の如き樹脂を、好ましくは0.01～5質量%、より好ましくは0.1～1質量%をコーティングし、250メッシュパス・400メッシュオンのキャリア粒子を70質量%以上含有し、かつ上記50%粒径を有するように粒度分布を調整した磁性キャリアであるものが挙げられる。

【0142】上記磁性コートキャリアは粒径分布がシャ

ープな場合、本発明のカラートナーに対し好ましい摩擦帯電性が得られ、さらに電子写真特性を向上させる効果がある。

【0143】カラートナーとキャリアとを混合して二成分系現像剤を調製する場合、その混合比率は現像剤中のトナー濃度として、2～15質量%、好ましくは3～13質量%、より好ましくは4～10質量%にすると良好な結果が得られる。トナー濃度が2質量%未満では画像濃度が低くなりやすく、15質量%を超える場合にはカブリや機内飛散が生じやすく、現像剤の耐用寿命が短くなる傾向にある。

【0144】次に、本発明のカラートナーを適用し、電子写真法によりフルカラー画像を形成する方法を図1を参照しながら説明する。

【0145】図1は、電子写真法によりフルカラーの画像を形成するための画像形成装置の一例を示す概略構成図である。図1の画像形成装置は、フルカラー複写機又フルカラープリンターとして使用される。フルカラー複写機の場合は、図1に示すように、上部にデジタルカラー画像リーダ部、下部にデジタルカラー画像プリンター部を有する。

【0146】画像リーダ部において、原稿30を原稿台ガラス31上に載せ、露光ランプ32により露光走査することにより、原稿30からの反射光像をレンズ33によりフルカラーセンサ34に集光し、カラー色分解画像信号を得る。カラー色分解画像信号は、増幅回路（図示せず）を経てビデオ処理ユニット（図示せず）にて処理を施され、デジタル画像プリンター部に送出される。

【0147】画像プリンター部において、像担持体である感光ドラム1は、たとえば有機光導電体を有する感光層を有し、矢印方向に回転自在に担持されている。感光ドラム1の回りには、前露光ランプ11、コロナ帯電器2、レーザ露光光学系3、電位センサ12、色の異なる4個の現像器4Y、4C、4M、4B、ドラム上光量検知手段13、転写装置5およびクリーニング器6が配置されている。

【0148】レーザ露光光学系において、リーダ部からの画像信号は、レーザ出力部（図示せず）にてイメージスキャン露光の光信号に変換され、変換されたレーザ光がポリゴンミラー3aで反射され、レンズ3bおよびミラー3cを介して、感光ドラム1の面上に投影される。

【0149】プリンター部は、画像形成時、感光ドラム1を矢印方向に回転させ、前露光ランプ11で除電した後に感光ドラム1を帯電器2により一様にマイナス帯電させて、各分解色ごとに光像Eを照射し、感光ドラム1上に静電荷像を形成する。

【0150】次に、所定の現像器を作動させて感光ドラム1上の静電荷像を現像し、感光ドラム1上にトナーによるトナー画像を形成する。現像器4Y、4C、4M、4Bは、それぞれの偏心カム24Y、24C、24M、

24Bの動作により、各分解色に応じて択一的に感光ドラム1に接近して、現像を行なう。

【0151】転写装置は、転写ドラム5a、転写帯電器5b、記録材を静電吸着するための吸着帯電器5cおよびこれと対向する吸着ローラー5g、そして内側帯電器5d、外側帯電器5e、分解帯電器5hを有している。転写ドラム5aは、回転駆動可能に軸支され、その周囲の開口域に転写材を担持する転写材担持体である転写シート5fが、円筒上に一体的に調節されている。転写シート5fにはポリカーボネートフィルムの如き樹脂フィルムが使用される。

【0152】転写材はカセット7a、7bまたは7cから転写シート搬送系を通して転写ドラム5aに搬送され、転写ドラム5a上に担持される。転写ドラム5a上に担持された転写材は、転写ドラム5aの回転にともない感光ドラム1と対向した転写位置に繰り返し搬送され、転写位置を通過する過程で転写帯電器5bの作用により、転写材上に感光ドラム1上のトナー画像が転写される。

【0153】トナー画像は、図1に示す如く、感光体から直接転写材へ転写されても良く、また、感光体上のトナー画像を中間転写体へ転写し、中間転写体からトナー画像を転写材へ転写しても良い。

【0154】上記の画像形成工程を、イエロー（Y）、マゼンタ（M）、シアン（C）およびブラック（B）について繰り返し、転写ドラム5上の転写材上に4色のトナー画像を重ねたカラー画像が得られる。

【0155】このようにして4色のトナー画像が転写された転写材は、分離爪8a、分離押上げコロ8bおよび分離帯電器5hの作用により、転写ドラム5aから分離して加熱加圧定着器9に送られ、そこで加熱加圧定着することによりトナーの混色、発色および転写材への固定が行なわれて、フルカラーの定着画像とされたのちトレイ10に排紙され、フルカラー画像の形成が終了する。他方、感光ドラム1は、表面の残留トナーをクリーニング器6で清掃して除去された後、再度、画像形成工程に供せられる。クリーニング部材としては、ブレード以外にファアブラシ又は不織布、あるいはそれらの併用等を用いてもよい。

【0156】転写ドラム5aに対しては、転写シート5fを介して対向された電極ローラー14とファアブラシ15、およびオイル除去ローラー16とバックアップブラシ17が設置されており、転写ドラム5aの転写シート5f上の付着粉体や、転写シート5f上の付着オイルを除去するために、清掃が行なわれる。このような清掃は、画像形成の前または後に行ない、また、ジャム、つまり紙詰まり発生時には随時行なう。

【0157】所望のタイミングで偏心カム25を動作させ、転写ドラム5aと一体化している29カムフォロワ5iを作動させることにより、転写シート5fと感光ド

ラム1との間のギャップを任意に設定可能な構成としている。たとえば、スタンバイ中、または電源オフ時には転写ドラム5aと感光ドラム1の間隔を離すことができる。

【0158】上記画像形成装置によって、フルカラー画像が形成される。上記画像形成装置においては、単色モード又は多色モードによって、単色の定着画像又は多色の定着画像を形成することができる。

【0159】次に各物性の測定方法について以下に説明する。

#### 【0160】トナーの粒度分布の測定

測定装置としては、コールターカウンターTAA-II或いはコールターマルチサイザー（コールター社製）を用いる。電解液は、1級塩化ナトリウムを用いて、約1% NaCl水溶液を調製する。例えば、ISOTON R-II（コールターサイエンティフィックジャパン社製）が使用できる。測定方法としては、前記電解水溶液100～150ml中に分散剤として界面活性剤（好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩）を、0.1～5ml加え、更に測定試料を2～20mg加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約1～3分間分散処理を行い、前記測定装置により、アパーチャーとして100μmアパーチャーを用いて、トナー粒子の体積及び個数各チャンネルごとに測定して、トナーの体積分布と個数分布とを算出する。それから、トナー粒子の体積分布から求めた重量基準のトナーの重量平均粒径（D4）（各チャンネルの中央値をチャンネル毎の代表値とする）を求める。

【0161】チャンネルとしては、2.00～2.52μm；2.52～3.17μm；3.17～4.00μm；4.00～5.04μm；5.04～6.35μm；6.35～8.00μm；8.00～10.08μm；10.08～12.70μm；12.70～16.00μm；16.00～20.20μm；20.20～25.40μm；25.40～32.00μm；32.00～40.30μmの13チャンネルを用いる。

#### 【0162】ポリエステル樹脂のガラス転移温度の測定方法

本発明においては、示差熱分析測定装置（DSC測定装置）、DSC-7（パーキンエルマー社製）を用い測定する。

【0163】測定試料は5～20mg、好ましくは10mgを精密に秤量する。

【0164】これをアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲30℃～200℃の間で、昇温速度10℃/minで常温常温下で測定を行う。

【0165】この昇温過程で、温度40～100℃の範囲におけるメインピークの吸熱ピークが得られる。

【0166】このとき、吸熱ピークが出る前と出た後で



のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点を、本発明におけるガラス転移温度  $T_g$  とする。

【0167】ポリエステル樹脂の分子量の測定方法  
ポリエステル樹脂の  $M_n$ 、 $M_w$  及び  $M_w/M_n$  はゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によって測定する。40℃のヒートチャンバ中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてテトラハイドロフラン (THF) を毎分1mlの流速で流し、THF 試料溶液を約100  $\mu$ l 注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント数との関係から算出する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば、東ソー社製あるいは、昭和電工社製の分子量が  $10^2 \sim 10^7$  程度のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。検出器には RI (屈折率) 検出器を用いる。カラムとしては、市販のポリスチレンゲルカラムを複数本組み合わせて使用するのが良い。

【0168】例えば、昭和電工社製の Shodex GPC KF-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 800P の組み合わせや、東ソー社製の TSK gel G1000H ( $H_x$ )、G2000H ( $H_x$ )、G3000H ( $H_x$ )、G4000H ( $H_x$ )、G5000H ( $H_x$ )、G6000H ( $H_x$ )、G7000H ( $H_x$ )、TSK guard column の組み合わせを挙げることができる。

【0169】試料は以下のようにして作製する。

【0170】試料を THF 中に入れ、数時間放置した後、十分振とうし THF と良く混ぜ (試料の合一体がなくなるまで)、更に12時間以上静置する。このとき THF 中への放置時間が24時間以上となるようにする。その後、サンプル処理フィルター (ポアサイズ0.45~0.5  $\mu$ m、例えば、マイシヨリディスク H-25-5 東ソー社製、エキクロディスク 25CR、ゲルマンサイエンス ジャパン社製などが使用できる) を通過させたものを、GPC の試料とする。試料濃度は、樹脂成分が0.5~5mg/ml となるように調整する。

【0171】酸価の測定方法

サンプル2~10gを200~300mlの三角フラスコに秤量し、メタノール:トルエン=30:70の混合溶媒約50mlを加えて樹脂を溶解する。溶解性が悪いようであれば少量のアセトンを加えてもよい。0.1%のブロムチモールブルーとフェノールレッドの混合指示薬を用い、あらかじめ標定された  $N/10$  苛性カリアルコール溶液で滴定し、アルコールカリ液の消費量から次の計算で酸価を求める。

【0172】酸価 =  $KOH (ml \text{ 数}) \times N \times 56.1 / \text{試料質量}$

(ただし  $N$  は  $N/10 KOH$  のファクター)

【0173】トナーの摩擦帯電量の測定方法

図2は摩擦帯電量を測定する装置の説明図である。底に500メッシュのスクリーン53のある金属製の測定容器52に、複写機又はプリンターの現像スリーブ上から採取した二成分系現像剤を約0.5~1.5g入れ金属製のフタ54をする。この時の測定容器52全体の質量を秤り  $W_1 (g)$  とする。次に吸引機51 (測定容器52と接する部分は少なくとも絶縁体) において、吸引口57から吸引し風量調節弁56を調整して真空計55の圧力を250mmHgとする。この状態で充分、好ましくは2分間吸引を行いトナーを吸引除去する。この時の電位計59の電位を  $V$  (ボルト) とする。ここで58はコンデンサーであり容量を  $C (mF)$  とする。また、吸引後の測定容器全体の質量を秤り  $W_2 (g)$  とする。この試料の摩擦帯電量 ( $mC/kg$ ) は下式の如く算出される。

【0174】試料の摩擦帯電量 ( $mC/kg$ ) =  $C \times V / (W_1 - W_2)$

(但し、測定条件は23℃, 60%RHとする。)

【0175】測定に用いるキャリアは、250メッシュパス・350メッシュオンのキャリア粒子が70~90質量%有するコートフェライトキャリアを使用する。

【0176】酸化チタン微粒子及びアルミナ微粒子の平均粒径の測定方法

一次粒子径は、酸化チタン微粒子及びアルミナ微粒子を透過電子顕微鏡で観察し、視野中の3万乃至5万倍に拡大した300個の0.05  $\mu$ m以上の粒子径を測定して平均粒子径を求める。トナー粒子上の分散粒子径は、走査電子顕微鏡で観察し視野中の3万乃至5万倍に拡大した300個の酸化チタン微粒子及びアルミナ微粒子をXMAにより定性し、その粒子径を測定して平均粒子径をもとめる。

【0177】キャリア粒子の平均粒径の測定方法

磁性キャリアの平均粒径及び粒度分布は、レーザー回折式粒度分布測定装置HELOS (日本電子製) に乾式分散ユニットRODOS (日本電子製) を組み合わせて用い、レンズ焦点距離200mm, 分散圧3.0bar, 測定時間1~2秒の測定条件で粒径0.5  $\mu$ m~350.0  $\mu$ mの範囲を下記表1に示す通り31チャンネルに分割して測定し、体積分布の50%粒径 (メジアン径) を平均粒径として求めると共に、体積基準の頻度分布から各粒径範囲の粒子の体積%を求める。

【0178】

【表1】



粒径範囲 (μm)	粒径範囲 (μm)	粒径範囲 (μm)	粒径範囲 (μm)
0.5以上1.8未満	6.2以上7.4未満	25.0以上30.0未満	102.0以上122.0未満
1.8以上2.2未満	7.4以上8.6未満	30.0以上36.0未満	122.0以上146.0未満
2.2以上2.6未満	8.6以上10.0未満	36.6以上42.0未満	146.0以上174.0未満
2.6以上3.0未満	10.0以上12.0未満	42.0以上50.0未満	174.0以上206.0未満
3.0以上3.6未満	12.0以上15.0未満	50.0以上60.0未満	206.0以上246.0未満
3.6以上4.4未満	15.0以上18.0未満	60.0以上72.0未満	246.0以上294.0未満
4.4以上5.2未満	18.0以上21.0未満	72.0以上86.0未満	294.0以上350.0未満
5.2以上6.2未満	21.0以上25.0未満	86.0以上102.0未満	

【0179】

【実施例】以下、実施例をもって本発明を更に詳しく説明するが、本発明は何らこれに限定されるものではない。

【0180】はじめに本発明に用いる無機微粉体について述べる。

【0181】（無機微粉体の合成例1）3リットルの2M重炭酸アンモニウム溶液に、0.2Mアンモニウムアルミニウム明バン溶液2リットルを、液温を35℃に保ちながら1時間に0.8リットルの速度で滴下し、攪拌しながら反応させ、こうして生成させた $\text{NH}_4\text{Al}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ 結晶を、濾過、乾燥後、約900℃で焼成し、 $\gamma$ アルミナ微粉体入手した。なお、アルミナ微粉体の結晶形態はX線回折によって $\gamma$ であることを確認した。

【0182】次に、トルエン中で上記アルミナ微粉体を均一分散せしめた後、シラン系カップリング処理剤であるイソブチルトリメトキシシランをアルミナ微粉体100質量部に対して固形分で30質量部になる様に粒子が合一しないように滴下混合し、加水分解反応せしめた。その後、濾過、乾燥し、溶剤を除去した後、180℃で2時間焼き付けし、その後充分に解砕処理して、目的とする表面疎水化処理無機微粉体1を得た。この処理無機微粉体1の平均一次粒子径は0.005μmであり、BET比表面積は210m<sup>2</sup>/gであり、メタノール疎水化度は66%であった。

【0183】（無機微粉体の合成例2） $\text{AlCl}_3$ を気相中にて比較的高温で処理して焼結させ、 $\gamma$ タイプの親

10 水性アルミナ微粉体を得た後、これを、イソブチルトリメトキシシランの量を15質量部に減らしたことを除いてあとは合成例1と同様にして表面疎水化処理して処理無機微粉体2を得た。

【0184】（無機微粉体の合成例3）硫酸法によって得られたアナターゼ型の酸化チタン（平均一次粒子径=0.03μm、BET=145m<sup>2</sup>/g）100質量部に対して、固形分で18質量部になる様、イソブチルトリメトキシシランを滴下混合して表面疎水化処理した。あとはほぼ合成例1と同様にして、表面疎水化処理無機微粉体3を得た。

【0185】（無機微粉体の合成例4）BET260m<sup>2</sup>/gの市販のシリカ微粉体100質量部に対して、ヘキサメチルジシラザン20質量部を常法に従って表面処理せしめ、表面疎水化処理無機微粉体4を得た。

【0186】（無機微粉体の合成例5）処理無機微粉体の合成例3で用いたアナターゼ型の酸化チタンを表面処理せずにそのまま未処理微粉体5として用いた。

【0187】（無機微粉体の合成例6）比較的高温で焼結させた平均一次粒子径0.3μmのルチル型の親水性酸化チタン100質量部に対して、 $n$ -ブチルトリメトキシシラン10質量部で表面処理して、処理無機微粉体6を得た。

【0188】上記無機微粉体1～6の物性値を表2にまとめて示す。

【0189】

【表2】

無機微粉体一覧表

無機微粉体 No	無機微粉体の母体	処理剤の種類	平均一次粒子径	疎水化度	BET(m <sup>2</sup> /g)
1	アルミナ	イソブチルトリメトキシシラン	0.005μm	66%	210
2	↑	↑	0.02μm	65%	110
3	チタン	↑	0.03μm	66%	130
4	シリカ	ヘキサメチルジシラザン	0.005μm	65%	230
5	チタン	表面処理無し	0.03μm	0%	145
6	↑	$n$ -ブチルトリメトキシシラン	0.3μm	58%	25

【0190】（結着樹脂）トナーの結着樹脂として用いる樹脂1～7（樹脂1～6：ポリエステル樹脂、樹脂

7：スチレン系樹脂）を用意した。組成と物性は表3に示す通りである。

【0191】

【表3】

接着樹脂の組成と物性

	モノマー組成	酸価(mgKOH/g)	T <sub>g</sub> (°C)	Mn	Mw
樹脂 1	ネリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン ネリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン テレフタル酸 フマル酸 トリメリット酸	10.4	57	4000	14500
樹脂 2	ネリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン フマル酸 トリメリット酸	2.3	60	4600	12500
樹脂 3	ネリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン テレフタル酸 フマル酸 トリメリット酸	48.5	63	4800	15500
樹脂 4	ネリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン ネリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン テレフタル酸 フマル酸 トリメリット酸	1.9	62	5200	19600
樹脂 5	ネリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン テレフタル酸 フマル酸 トリメリット酸	55.1	58	5700	22200
樹脂 6	ネリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン ネリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン テレフタル酸 トリメリット酸	13.3	65	8200	105000
樹脂 7	スチレン n-ブチルアクリレート モノ-n-ブチルマレート	13.5	63	6200	18800

【0192】

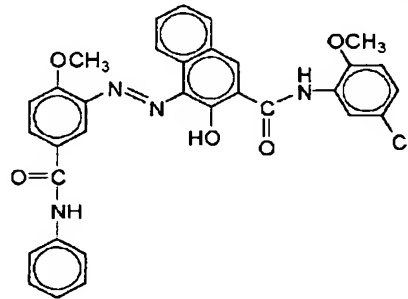
&lt;実施例1&gt;

- ・ポリエステル樹脂 1 70質量部
- ・下記式で示されるマゼンタ着色剤 30質量部

(C. I. Pigment Red 238)

【0193】

【化15】



式(1-1)

をニーダー型ミキサーに仕込み、混合しながら非加圧下  
で昇温させ、十分に前混合した。その後、3本ロールで

2回混練し、第一の混練物を得た。

【0194】

- ・上記第一の混練物 16.7質量部
  - ・ポリエステル樹脂 1 28.3質量部
  - ・ベンジル酸のアルミニウム化合物A 4質量部
- (アルミニウム1原子とベンジル酸2分子からなる化合物)

上記材料をヘンシェルミキサーにより十分に予備混合を 50 行い、二軸押し出し機で熔融混練し、冷却後ハンマーミ

ルを用いて、約1～2mm程度に粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。更に、得られた微粉碎物を分級して重量平均径7.0μmの着色剤含有樹脂粒子を得た。

【0195】この着色剤含有樹脂粒子100質量部と合成例1の疎水化処理無機微粉体1の1.0質量部とをヘンシェルミキサーで混合し、マゼンタトナーAとした。このマゼンタトナーAは、重量平均粒径が7.0μmであった。着色剤含有樹脂粒子上の処理微粉体をSEMにて観察してみると、均一にほぼ一次粒子の状態でトナー表面に付着している様子を確認した。

【0196】このマゼンタトナーA7.0質量部に対し、スチレン-メタクリル酸メチル（共重合体質量比65:35）を約0.35質量%コーティングした50%粒径40μmのMn-Mg-Fe系フェライトキャリア（キャリアA）を、総量100質量部になるように混合し二成分系現像剤とした。二成分系現像剤中のトナー濃度は7.0質量%である。

【0197】この二成分系現像剤を、図1に示す市販の普通紙フルカラー複写機（カラーレーザーコピー8000）のマゼンタ現像装置4Mに用いて複写試験を行った。この複写試験において、初期画像を得たが、色調は彩度のすぐれた、あざやかなものであった。

【0198】常温常湿環境（23℃/65%RH）下で5.0万枚の耐久後でもカブリのないオリジナルを忠実に再現するマゼンタ色画像が得られ、色再現性に優れていた。複写機内での搬送、現像剤濃度検知も良好で安定した画像濃度が得られた。定着温度設定170℃にして5.0万枚の繰り返し複写でも定着ローラーへのオフセットはまったく生じなかった。なお、定着ローラーへのオフセットの発生状況は、繰り返し複写後の定着ローラーの表面を目視により観察することによって行った。

【0199】低温低湿下（15℃/10%RH）、高温高湿下（32.5℃/85%RH）の各環境下で帯電量測定を行ったが、きわめて環境依存性の少ないものであった。耐久の詳細は表6に示した。

【0200】次に、マゼンタ顔料のかわりに、C. I. Pigment Blue 15:3を4質量部用いることを除いてあとはほぼ同様にして重量平均径7.0μmのシアントナー粒子を得た。

【0201】さらに、マゼンタ顔料のかわりに、C. I. Pigment Yellow 17を4質量部用いることを除いてあとはほぼ同様にして重量平均径7.0μmのイエロートナー粒子を得た。

【0202】得られたシアントナー粒子及びイエロートナー粒子に対し、マゼンタトナーと同様にして、疎水化処理無機微粉体1の1.0質量部をそれぞれ混合し、粒子表面に疎水化処理無機微粉体1を有するシアントナー及びイエロートナーを、それぞれ得、以後も同様にして、二成分系シアン現像剤及び二成分系イエロー現像剤を調製した。

【0203】未定着の転写材上のトナー乗り量が、イエロートナー、マゼンタトナー及びシアントナーが0.8mg/cm<sup>2</sup>になる様に、本体のコントラスト電位を調整してイエロートナー及びシアントナーでブルーのベタ画像を出力し、イエロートナー及びマゼンタトナーでレッドのベタ画像を出力した。

【0204】カラー複写画像の評価方法として、画像表面のグロス（光沢度）及び画像の色度を測定することにより、カラー画像の良否を判定する方法がある。グロス値が高いほど画像表面が平滑でつやのある彩度（C\*）の高いカラー品質と判断され、逆にグロス値が低いと、くすんだ彩度（C\*）の乏しい画像表面の荒れたものと判断される。なお「C\*」とは、下記方法により測定されるa\*及びb\*の値から、下記式

【0205】

【数1】

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}$$

により算出される値であり、このC\*が大きい程、あざやかな画像となる。

【0206】グロス（光沢度）の測定には、日本電色社製VG-10型光沢度計を用いた。測定にあたっては、まず定電圧装置により6Vにセットし、次いで投光角度、受光角度をそれぞれ60°に合わせ、0点調整及び標準板を用い、標準設定の後に試料台の上に前記試料画像を置き、さらに白色紙を3枚上に重ね測定を行い、標示部に示される数値を%単位で読みとった。

【0207】トナーの色調は1976年に国際照明委員会（CIE）で規格された表色系の定義に基づき、定量的に測定した。すなわち、a\*、b\*（a\*、b\*は色相と彩度を示す色度）、L\*（明度）を測定した。測定器にはX-Rite社製分光測色計タイプ938を用い、観察用光源はC光源、視野角は2°とした。

【0208】実施例1において各画像のグロスと色度は、下記表4の通りであった。

【0209】

【表4】

	トナー乗り量	グロス	L*	a*	b*	C*
イエロー画像	0.8mg/cm <sup>2</sup>	21%	88	-17	98	99
シアン画像	0.8mg/cm <sup>2</sup>	20%	51	-20	-48	52
マゼンタ画像	0.8mg/cm <sup>2</sup>	21%	49	72	-5	75
ブルー画像	1.6mg/cm <sup>2</sup>	27%	25	25	-44	51
レッド画像	1.6mg/cm <sup>2</sup>	28%	46	62	51	80

【0210】本発明のマゼンタトナーを用いると2次色であるブルー、レッドの画像も明度及び彩度の高いものであった。

【0211】さらにトランスペアレンシーフィルムを転写材として用いカラー画像を形成したトランスペアレンシーフィルムを、オーバーヘッドプロジェクター（OHP）に投影したOHP画像の透明度も良好なものであった。

【0212】上記の実施例におけるOHP画像の透明性については、市販のオーバーヘッドプロジェクターを用いて、トランスペアレンシーフィルムに上記のマゼンタトナーによって形成したカラー画像を投影して、以下の評価基準に基づいて評価した。

【0213】（評価基準）

A：透明性に優れ、明暗ムラも無く、色再現性も優れる。（良）

B：若干明暗ムラがあるものの、実用上問題ない。（可）

C：明暗ムラがあり、色再現性に乏しい。（悪い）

【0214】また得られたマゼンタのベタ画像（画像濃度1.70）の耐光性をJIS K7102にほぼ準じて確認したところ、100時間照射後の画像でもほぼ

初期と同様の画像濃度（1.67）を示し、色相変化もわずかであった（ $\Delta E = 3.3$ ）。なお光源には紫外線カーボンアークランプを使用した。

【0215】色相変化は下記式の $\Delta E$ 値を求め、下記の耐光性の評価基準に基づいて定量的に評価した。

$$\text{【0216】 } \Delta E = \{ (L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2 \}^{1/2}$$

$L_1^*$ ：光照射前の画像の明度

$a_1^*$ ,  $b_1^*$ ：光照射前の画像の色相と彩度を示す色度

$L_2^*$ ：光照射後の画像の明度

$a_2^*$ ,  $b_2^*$ ：光照射後の画像の色相と彩度を示す色度

【0217】耐光性のランク

◎：200時間試験でほとんど変化なし

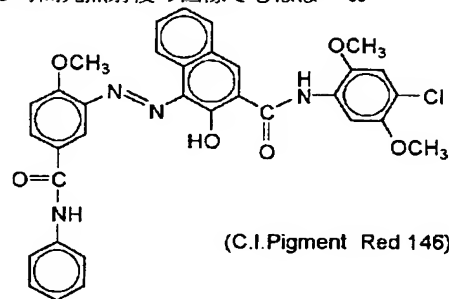
○：100時間試験でほとんど変化なし

×：60時間試験で退色

【0218】＜実施例2＞実施例1において、化合物（1-1）のかわりに、下記構造式で示される化合物（1-2）を用いたことを除いてあとはほぼ同様にしてマゼンタトナーBを得た。

【0219】

【化16】



式（1-2）

（C.I. Pigment Red 146）

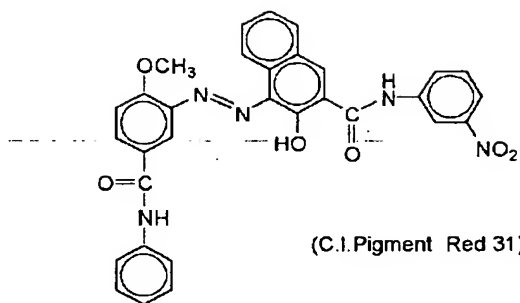
【0220】さらに、実施例1と同様に現像剤を調製し評価したところ、良好な結果が得られた。詳細を表6に示した。

【0221】得られたマゼンタ画像（トナー乗り量＝0.8mg/cm<sup>2</sup>、グロス20%）の色調は、 $L^* = 48$   $a^* = 72$   $b^* = 2$   $C^* = 72$ であった。

【0222】＜実施例3＞実施例1において、化合物（1-1）のかわりに下記構造式で示される化合物（1-3）を用いたことを除いてあとはほぼ同様にして、マゼンタトナーCを得た。

【0223】

【化17】



式(1-3)

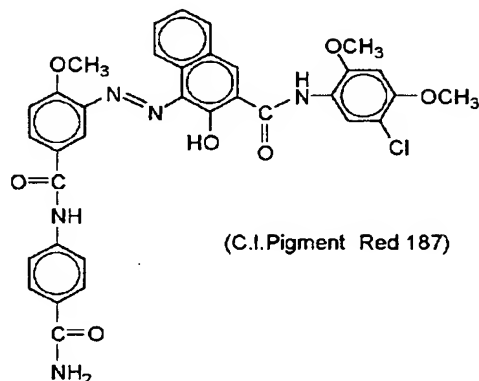
10

【0224】さらに、実施例1と同様に現像剤を調製し評価したところ、良好な結果が得られた。詳細を表6に示した。

【0225】得られたマゼンタ画像(トナー乗り量=0.8mg/cm<sup>2</sup>, グロス22%)の色調は、  
L\* = 46   a\* = 73   b\* = -3   C\* = 73  
であった。

【0226】<実施例4>実施例1において、化合物(1-1)のかわりに下記構造式で示される化合物(1-4)を用いたことを除いてあとはほぼ同様にして、マゼンタトナーDを得た。

【0227】  
【化18】



式(1-4)

【0228】さらに、実施例1と同様に現像剤を調製し評価したところ、良好な結果が得られた。詳細を表6に示した。

【0229】得られたマゼンタ画像(トナー乗り量=0.8mg/cm<sup>2</sup>, グロス23%)の色調は、  
L\* = 45   a\* = 75   b\* = 5   C\* = 75  
であった。

【0230】<実施例5>実施例1において、ベンジル酸のアルミニウム化合物Aのかわりに、アルミニウム1原子とベンジル酸1分子からなる化合物(ベンジル酸のアルミニウム化合物B)を用いたことを除いてあとは同様にマゼンタトナーEを得、評価した。詳細を表6に示した。

【0231】<実施例6>実施例1において、ベンジル酸のアルミニウム化合物Aのかわりに、アルミニウム1原子とベンジル酸1.5分子からなる化合物(ベンジル酸のアルミニウム化合物C)を用いたことを除いてあとは同様にマゼンタトナーFを得、評価した。詳細を表6に示した。

【0232】<実施例7>実施例1とほぼ同様にして、重量平均粒径約5.4μmの着色剤含有樹脂粒子(カラ

ートナー粒子)を得た。この着色剤含有樹脂粒子100質量部に対して、合成例1の疎水化処理アルミナ1を1.5質量部外添してマゼンタトナーGとした。あとは二成分系現像剤のトナー濃度を5.0質量%として評価した。結果を表6に示した。

【0233】<実施例8>実施例1とほぼ同様にして、重量平均粒径約9.2μmの着色剤含有樹脂粒子(カラートナー粒子)を得た。この着色剤含有樹脂粒子100質量部に対して、合成例1の疎水化処理アルミナ1を0.5質量部外添してマゼンタトナーHとした。あとは二成分系現像剤のトナー濃度を8.0質量%として評価した。結果を表6に示した。

【0234】<比較例1>実施例1とほぼ同様にして、重量平均粒径約3.9μmの着色剤含有樹脂粒子(カラートナー粒子)を得た。この着色剤含有樹脂粒子100質量部に対して、合成例1の疎水化処理アルミナ1を2.0質量部外添してマゼンタトナーIとした。あとは二成分系現像剤のトナー濃度を5.0質量%として評価した。結果を表6に示した。

【0235】<比較例2>表5記載の処方で実施例1と同様に、重量平均粒径約10.5μmの着色剤含有

50

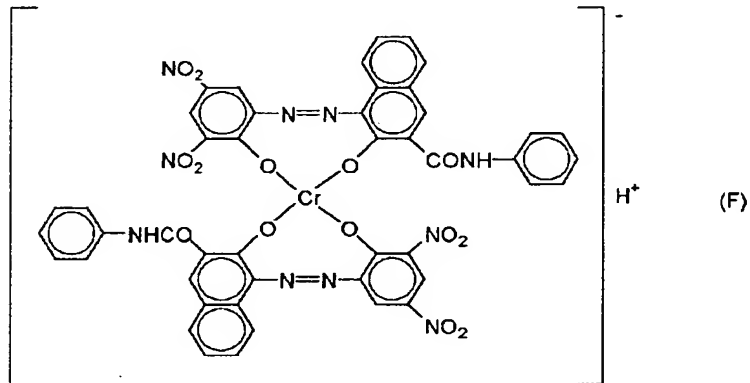
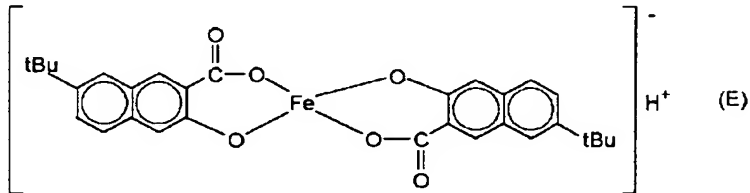
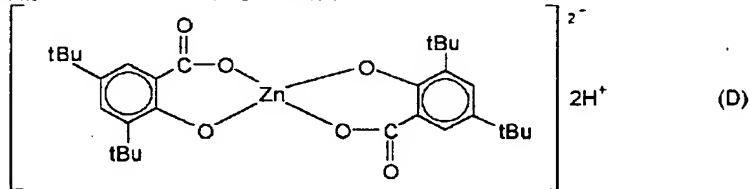
樹脂粒子（カラートナー粒子）を得た。この着色剤含有樹脂粒子100質量部に対して、合成例1の疎水化処理アルミナ1を0.5質量部外添してマゼンタトナーJとした。あとは二成分系現像剤のトナー濃度を8.0質量%として評価した。結果を表6に示した。

【0236】＜比較例3～5＞実施例1で用いたベンジル酸のアルミニウム化合物Aのかわりに、下記の亜鉛系

の化合物（D）、鉄系の化合物（E）及びクロム系の化合物（F）を各々用いたことを除いてあとは同様にマゼンタトナーK, L, Mを得た。同様の評価をした結果を表6に示した。

【0237】

【化19】



【0238】＜実施例9～11＞表5記載の処方で実施例1とほぼ同様にしてマゼンタトナーN, O, Rを得た。同様に評価した結果を表6に示した。

【0239】＜比較例6～8＞表5記載の処方で実施例1とほぼ同様にしてマゼンタトナーP, Q, Sを得た。同様に評価した結果を表6に示した。

【0240】＜実施例12～16＞表5記載の外添処方

マゼンタトナーT～Xを得た。同様に評価した結果を表6に示した。

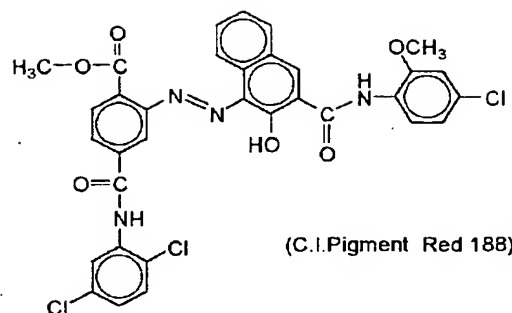
【0241】＜比較例9＞実施例1において、化合物（1-1）のかわりに下記構造式で示される化合物（1-5）を用いたことを除いてあとはほぼ同様にして、マゼンタトナーYを得た。

【0242】

【化20】

41

42



式(1-5)

(C.I. Pigment Red 188)

10

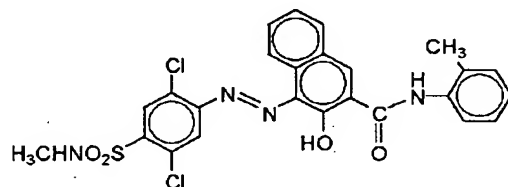
【0243】さらに、実施例1と同様に現像剤を調製し評価した。詳細を表6に示した。

【0244】得られたマゼンタ画像(トナー乗り量=0.8mg/cm<sup>2</sup>, グロス22%)の色調は、  
L\* = 52   a\* = 71   b\* = 12   C\* = 72  
であった。上記トナーは赤味が強すぎてブルーの色再現性が低下してしまった。

【0245】<比較例10>実施例1において、化合物(1-1)のかわりに下記構造式で示される化合物(1-6)を用いたことを除いてあとはほぼ同様にして、マゼンタトナーZを得た。

【0246】

【化21】



式(1-6)

(C.I. Pigment Red 253)

【0247】さらに、実施例1と同様に現像剤を調製し評価した。詳細を表6に示した。

【0248】得られたマゼンタ画像(トナー乗り量=0.8mg/cm<sup>2</sup>, グロス23%)の色調は、  
L\* = 42   a\* = 68   b\* = 16   C\* = 70

であった。マゼンタ単色画像においては、赤味が強すぎて、かつ、全体にくすんだ色調であった。

【0249】

【表5】

30

40

50

ト-処方表

	ト-No	結着樹脂	帯電制御剤	着色剤	無機微粉体	ト-粒径
実施例 1	A	1	ベンジル酸の Al 化合物(A)	C.I.Pigment Red 238	1=(1.0 質量部)	7.0 $\mu$ m
実施例 2	B	1	↑	C.I.Pigment Red 146	↑	7.2 $\mu$ m
実施例 3	C	1	↑	C.I.Pigment Red 31	↑	7.2 $\mu$ m
実施例 4	D	1	↑	C.I.Pigment Red 187	↑	7.0 $\mu$ m
実施例 5	E	1	ベンジル酸の Al 化合物(B)	C.I.Pigment Red 238	↑	7.0 $\mu$ m
実施例 6	F	1	ベンジル酸の Al 化合物(C)	↑	↑	6.9 $\mu$ m
実施例 7	G	1	ベンジル酸の Al 化合物(A)	↑	1=(1.5 質量部)	5.4 $\mu$ m
実施例 8	H	1	↑	↑	1=(0.5 質量部)	9.2 $\mu$ m
比較例 1	I	1	↑	↑	1=(2.0 質量部)	3.9 $\mu$ m
比較例 2	J	1	↑	↑	1=(0.5 質量部)	10.5 $\mu$ m
比較例 3	K	1	亜鉛系の化合物(D)	↑	1=(1.0 質量部)	7.0 $\mu$ m
比較例 4	L	1	鉄系の化合物(E)	↑	↑	7.0 $\mu$ m
比較例 5	M	1	銅系の化合物(F)	↑	↑	7.1 $\mu$ m
実施例 9	N	2	ベンジル酸の Al 化合物(A)	C.I.Pigment Red 238	1=(1.0 質量部)	7.0 $\mu$ m
実施例 10	O	3	↑	↑	↑	6.8 $\mu$ m
比較例 6	P	4	↑	↑	↑	7.2 $\mu$ m
比較例 7	Q	5	↑	↑	↑	7.0 $\mu$ m
実施例 11	R	6	↑	↑	↑	7.0 $\mu$ m
比較例 8	S	7	↑	↑	↑	7.5 $\mu$ m
実施例 12	T	1	↑	C.I.Pigment Red 146	2=(1.5 質量部)	7.2 $\mu$ m
実施例 13	U	1	↑	↑	3=(1.5 質量部)	↑
実施例 14	V	1	↑	↑	4=(0.6 質量部)	↑
実施例 15	W	1	↑	↑	5=(1.5 質量部)	↑
実施例 16	X	1	↑	↑	6=(2.0 質量部)	↑
比較例 9	Y	1	↑	C.I.Pigment Red 188	1=(1.0 質量部)	6.8 $\mu$ m
比較例 10	Z	1	↑	C.I.Pigment Red 253	↑	↑

【0250】

【表6】



評価結果一覧表

実施例 No	高温高湿環境下		常温常湿環境下		低温低湿環境下			OHP 透過性	耐光性	備考
	画像 濃度	トナー 飛散	画像 濃度	画像 濃度	画像 濃度	ハフトン 再現性	カブリ			
実施例1	1.80~1.70	◎	1.70~1.60	1.65~1.60	1.65~1.60	◎	◎	○	◎	ドラム融着なし、帯電安定性良好、定着性良好、耐久安定性良好
実施例2	1.80~1.70	◎	1.65~1.65	1.60~1.55	1.60~1.55	◎	◎	○	◎	
実施例3	1.85~1.75	◎	1.75~1.65	1.75~1.65	1.75~1.65	◎	◎	○	○	
実施例4	1.70~1.60	○	1.60~1.50	1.65~1.45	1.65~1.45	◎	○	○	○	
実施例5	1.80~1.70	◎	1.70~1.60	1.65~1.65	1.65~1.65	◎	◎	○	◎	
実施例6	1.80~1.70	◎	1.70~1.55	1.65~1.55	1.65~1.55	◎	◎	○	◎	
実施例7	1.70~1.60	○	1.65~1.50	1.65~1.40	1.65~1.40	◎	△	○	○	低温低湿環境下若干「ネジ」傾向あり、但し実用レベル内。
実施例8	1.80~1.70	◎	1.70~1.60	1.65~1.65	1.65~1.65	○	○	○	◎	ハフトン再現性初期から低いものの実用レベル内。
比較例1	1.55~1.45	×	1.45~1.40	1.45~1.25	1.45~1.25	△	×	○	○	耐久とともに「ネジ」悪化、初期から「ネジ」飛散あり。
比較例2	1.80~1.70	○	1.70~1.60	1.65~1.65	1.65~1.65	×	○	△	◎	ハフTONの再現性悪い。
比較例3	1.70~1.65	○	1.70~1.60	1.65~1.15	1.65~1.15	○	○	○	○	低温低湿環境下若干「ネジ」濃しく、濃度薄発生。
比較例4	1.80~1.65	×	1.70~1.45	1.60~1.35	1.60~1.35	△	△	×	×	トナーの色味悪い。
比較例5	1.70~1.65	○	1.70~1.60	1.65~1.60	1.65~1.60	○	×	△	×	
実施例9	1.70~1.55	○	1.70~1.60	1.60~1.30	1.60~1.30	○	△	○	◎	低温低湿環境下若干「ネジ」傾向あり、但し実用レベル内。
実施例10	1.85~1.65	△	1.70~1.60	1.60~1.50	1.60~1.50	○	△	○	◎	耐久とともに画質低下、高温高湿環境下「ネジ」飛散あり、かろうじて実用レベル内
比較例6	1.80~1.70	○	1.65~1.50	1.65~1.15	1.65~1.15	△	×	△	○	低温低湿環境下若干「ネジ」耐、耐久濃度薄発生
比較例7	1.85~1.65	×	1.70~1.60	1.65~1.50	1.65~1.50	○	○	△	○	常温高湿環境下でも初期から「ネジ」飛散あり。
実施例11	1.70~1.60	◎	1.65~1.45	1.45~1.40	1.45~1.40	◎	◎	△	○	「ネジ」低め、7μm画像形成時の濃色性若干劣る。
比較例8	1.70~1.60	×	1.65~1.55	1.60~1.20	1.60~1.20	△	△	×	○	低温低湿環境下若干「ネジ」耐、耐久濃度薄発生、顔料の分散性悪く OHP 透過性悪い。
実施例12	1.70~1.60	◎	1.65~1.55	1.65~1.45	1.65~1.45	◎	◎	◎	◎	
実施例13	1.70~1.60	◎	1.60~1.50	1.60~1.60	1.60~1.60	◎	◎	◎	◎	
実施例14	1.90~1.60	△	1.65~1.50	1.60~1.30	1.60~1.30	○	△	◎	○	低温低湿環境下若干「ネジ」傾向あり、但し実用レベル内。
実施例15	1.90~1.75	△	1.70~1.60	1.60~1.40	1.60~1.40	△	△	○	○	高温高湿環境下若干「ネジ」飛散あり、但し実用レベル内。
実施例16	1.60~1.40	△	1.85~1.70	1.80~1.70	1.80~1.70	△	△	△	○	ハフTON部の「ネジ」目立つものの、なんとか実用レベル内。
比較例9	1.80~1.50	△	1.70~1.50	1.60~1.30	1.60~1.30	△	×	○	×	低温低湿環境下若干「ネジ」傾向あり、赤味が強すぎてブルーの色再現性低下。
比較例10	1.80~1.60	×	1.65~1.40	1.70~1.40	1.70~1.40	△	○	○	○	高温高湿環境下「ネジ」飛散あり。

【0251】〔評価方法・基準〕実施例1～16及び比較例1～10における画像濃度、トナー飛散抑制、ハフトン再現性、カブリ抑制及びOHP画像の透過性の評価方法及び評価基準を以下に示す。

【0252】(1) 画像濃度

画像濃度は、常温常湿、高温高湿及び低温低湿の各環境下における5万枚の耐久複写において、初期及び耐久後の画像濃度をマクベス反射濃度計（マクベス社製）を用

いて測定した。

【0253】(2) トナー飛散抑制

高温高湿下における5万枚の耐久複写後の複写機内の状態を観察し、以下の基準で評価した。

◎：トナー飛散は発生していない。

○：現像器周辺にわずかな汚染が見られる。

△：現像器周辺に汚染が見られる。

×

れている。

#### 【0254】(3) ハーフトーン再現性

ハーフトーンの再現性は、低温低湿下において、写真画像を複写し、それを目視で評価した。評価基準を以下に示す。

◎：写真画像を、忠実に再現できる。

○：滑らかさにやや欠けるが、写真画像を良く再現できる。

△：写真画像の再現において、滑らかさに欠ける。

×：写真画像の再現ができない。

#### 【0255】(4) カブリ抑制

カブリ抑制は、低温低湿下における5000枚複写後のプリントアウト画像の白地部分の白色度をリフレクトメ  
(評価基準)

○：透明性に優れ、明暗ムラも無く、色再現性も優れる。(良)

△：若干明暗ムラがあるものの、実用上問題ない。(可)

×：明暗ムラがあり、色再現性に乏しい。(悪い)

#### 【0258】

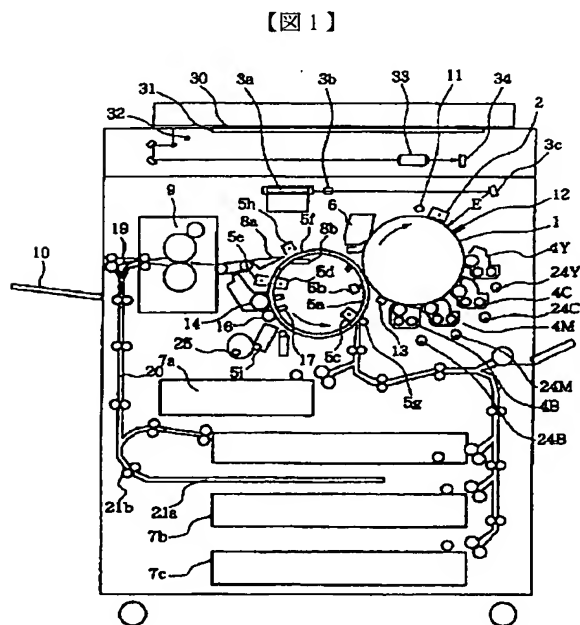
【発明の効果】本発明によれば、温湿度の如き環境変動に左右されずに、経時においても高品質のカラー画像を  
得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のマゼンタトナーを用いる画像形成装置の一例を示す概略断面図である。

【図2】トナー及び外添剤の摩擦帯電量を測定するための装置の概略図である。

#### 【符号の説明】



ーター（東京電色社製）により測定し、その白色度と転写紙の白色度の差から、カブリ濃度（％）を算出し、評価した。評価基準を以下に示す。

◎：非常に良好（1.0％未満）

○：良好（1.0％以上、2.0％未満）

△：普通（2.0％以上、3.0％未満）

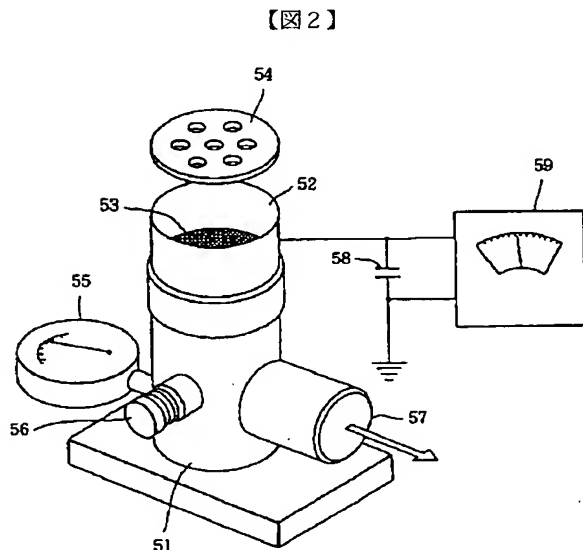
×：悪い（3.0％以上）

#### 【0256】(5) OHP画像の透明性

OHP画像の透明性については、市販のオーバーヘッドプロジェクターを用いて、トランスペアレンシーフィルムに形成したカラー画像を投影して、以下の評価基準に基づいて評価した。

#### 【0257】

- 51 吸引機
- 52 測定容器
- 53 スクリーン
- 54 フタ
- 55 真空計
- 56 風量調節弁
- 57 吸引口
- 58 コンデンサー
- 59 電位計



フロントページの続き

(72)発明者 飯田 育  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 栢 孝明  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AA08 AA21 CA08  
CA21 CA25 CA26 CB07 CB13  
DA01 DA04 EA05 EA06 EA10